

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

☆  
[19] 中华人民共和国专利局

0  
[11] 公开号 CN 1047302A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号

90104123.8

[51] Int. Cl.<sup>3</sup>

C08F 4/642

[43] 公开日 1990年11月28日

[22] 申请日 90.4.28

[30] 优先权

[32] 89.4.28 [33] IT [31] 20329.A / 89

[71] 申请人 希蒙特公司

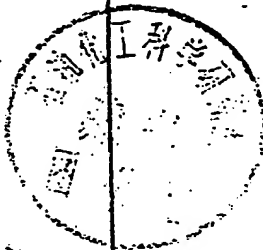
地址 美国特拉华州

[72] 发明人 马里奥·萨凯蒂 加布里埃莱·戈沃尼  
安东尼奥·恰罗基

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

C08F 10/00



说明书页数: 17 附图页数:

[54] 发明名称 用于烯烃聚合的催化组分及催化剂

[57] 摘要

烯烃聚合的球形催化剂组分, 含载于无水氯化镁上的钛化合物, 也可含电子给体, 其特征在于表面积为 20 至 250 m<sup>2</sup>/g, 孔隙度为 0.25 至 0.5 cc/g, 在其 X-射线谱中, 氯化镁的反射出现在 2θ 为 35° 角和 14.95° 角, 或者 35° 的反射被卤素的 33.5° 至 35° 之间的最大强度所取代, 并且在 2θ 为 14.95° 角不出现反射。

烷基,  
烷

利申  
内容。

甲酸  
1, 3-

2, 2,  
-1, 3

4. 以

三、三

烷基铝  
化合物

小电子

号  
(BJ) 第1456号

# 权 利 要 求 书

12月18日收到  
16日批准

1、一种烯烃聚合用的催化组份，含有载于无水氯化镁上的至少有一个Ti—卤键的钛化合物，所说组份为球形颗粒状，其平均直径在10至350 $\mu$ m之间，表面积为20至250m<sup>2</sup>/g，孔隙度大于0.2cc/g，在其X—射线谱中，a)在2 $\theta$ 为35°角和2 $\theta$ 为14.95°角有反射，或b)在2 $\theta$ 为35°角不再有反射，而是被卤素在2 $\theta$ 为33.5°至35°角之间所出现的最大强度所取代，在2 $\theta$ 为14.95°角没有反射。

2、权利要求1的组份，还含有一种电子给体化合物，该化合物与氯化镁的摩尔比为1:4至1:20。

3、权利要求1或2的组份，其中，表面积小于100m<sup>2</sup>/g，孔隙度大于0.44cc/g，具有a)型X—射线谱。

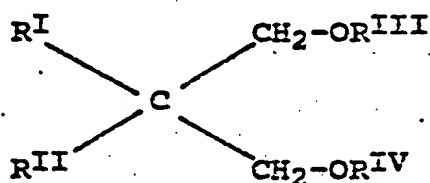
4、权利要求1或2的组份，其中，表面积大于60m<sup>2</sup>/g，孔隙度在0.2至0.4cc/g之间，具有b)型X—射线谱。

5、一项或多项上述权利要求的组份，其中孔体积分布为至少50%以上的孔其半径大于100 $\text{\AA}$ 。

6、一项或多项上述权利要求的组份，其中钛化合物为TiCl<sub>4</sub>。

7、权利要求2至6的一项或多项中的组份，其中电子给体选自邻苯二甲酸的烷基、环烷基或芳基酯。

8、权利要求2至6的一项或多项中的组份，其中电子给体化合物选自如下通式的1, 3—二醚类：



烷基，  
烷

利申

内容。

二甲酸

1, 3—

2, 2

-1, 3

4. 以

—

3、三

烷基铝  
化合物

个电子

其中 $R^I$ ,  $R^{II}$ , 彼此相同不同, 为含1—18个碳原子的烷基、环烷基或芳基,  $R^{III}$ 和 $R^{IV}$ 彼此相同或不同, 为含1—4个碳原子的烷基。

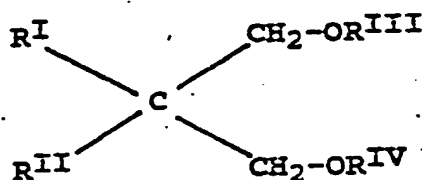
9、一项或多项上述权利要求的组份, 其中, 以金属Ti表示的钛化合物的含量为0.5%至10%重量。

10、一种烯烃聚合催化剂, 含有权利要求1的催化组份与三烷基铝化合物的反应产物。

11、权利要求10的催化剂, 其中在制备催化剂的过程中使用电子给体化合物(外电子给体)。

12、权利要求11的催化剂, 其中固体催化组份包括选自邻苯二甲酸的烷基、环烷基和芳基酯的电子给体, 和选自通式为 $R_1R_2Si(O_{1,3}-R)_2$ 的硅化合物的外电子给体, 其中 $R_1$ 和 $R_2$ 彼此相同或不同, 为含1—18个碳原子的烷基、环烷基或芳基,  $R$ 为含1—4个碳原子的烷基。

13、权利要求11的催化剂, 其中, 外电子给体选自如下通式的1, 3-二醚类:



其中 $R^I$ ,  $R^{II}$ 彼此相同或不同, 为含1—18个碳原子的烷基、环烷基或芳基;  $R^{III}$ 和 $R^{IV}$ 彼此相同或不同, 为含1—4个碳原子的烷基。

14、一种适用于制备权利要求1至9的一项或多项中催化组份的 $MgCl_2/ROH$ 醇加合物, 其中 $R$ 为含1—12个碳原子的烷基、环烷基或芳基, 每摩尔 $MgCl_2$ 含0.2至2摩尔的醇, 其表面积为10至50 $m^2/g$ , 孔隙度(水银)为0.6至2.5 $cc/g$ , 孔体积分布为至少50%的孔其半径

100 Å  
大于10,000 Å.

✓15、一种平均直径为50至5000 μm的球形颗粒状烯烃聚合物或共聚物，用权利要求17的催化剂制备。

基，  
烷

利申  
容。

甲酸  
1,3-

2, 2,  
-1, 3

4. 以

三、三

基铝  
化合物

小电子

→ 要出此范围 (BET 或 XRD)  
要组成中添加粘土  
要在颗粒形态方面作文章

# 说明书

## 用于烯烃聚合的催化组份 及催化剂

本发明是关于烯烃聚合用的催化组份，由这些组份制备的催化剂，以及其在烯烃如乙烯、丙烯和它们的混合物的聚合反应中的应用。

含有载在活性无水卤化镁上的卤化钛的烯烃聚合催化剂，在专利文献中已有大量记载。

自从美国专利4, 298, 718和4, 495, 338首次提出用活性卤化镁作为齐格勒-纳塔催化组份的载体之后，这方面的专利文献已大大增加。

活性最高的卤化镁的特点是：其X-射线谱中不再出现在非活性卤化物的谱中所出现的最大强度反射，而是被卤素的最大强度反射所取代。相对于非活性卤化物的最大强度反射的角度，该卤素的最大强度反射向比较小的角度转移。

在活性较低的氯化镁谱中；在2.56Å处( $2\theta = 35^\circ$ )的最大强度反射不再出现，而是被卤素在 $2\theta$ 为 $33.5^\circ$ 至 $35^\circ$ 之间出现的最大强度所取代；而 $2\theta$ 为 $14.95^\circ$ 的反射总是出现。

在工业生产中引入以氯化镁为载体的催化剂能大大简化聚烯烃的生产工艺。特别是，能获得球形颗粒状的催化剂，这种催化剂能生产出与催化剂形状相似、具有令人满意的形态特征（流动性和堆

基，  
烷

利申  
容。

甲酸  
1, 3-

2, 2  
-1, 3

4. 以  
一

三、三

烷基铝  
化合物

小电子

积密度)、并且无需造粒(众所周知,造粒耗能,成本太高)的聚合物。

美国专利3, 953, 414中记载了具有控制粒径的催化剂实例。

由所说的催化剂制得的聚合物(聚乙烯)具有良好的形态特征,然而,这些催化剂所得的聚合物产率并不太高(一般为2, 000至15, 000g/g催化剂)。当聚合物的产率增加到高于20, 000g/g催化剂的数值时,所形成的聚合物颗粒易碎,且表观密度很低。

上述美国专利所述的催化组份是通过将 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 加合物在干冷型设备中使其变为球形颗粒,然后与 $TiCl_4$ 反应而制得的。

美国专利4, 399, 054所述的烯烃聚合催化组份能生产出具有良好流动性和堆积密度的聚合物(聚丙烯),该催化剂的聚合物产率不是很高(3, 000至9, 000g/g催化剂;聚合条件为:70°C,庚烷中,丙烯分压为7大气压,聚合时间4小时)。

该催化剂组份是由 $MgCl_2$ 与醇的加合物制得的,该加合物为球形颗粒状,含醇量通常为3摩尔。

在与 $TiCl_4$ 反应之前,将醇含量降低到2.5—2摩尔,从而使催化剂可适合于生产出不易碎的球形聚合物颗粒。其醇含量决不能低于2摩尔(这会大幅度地降低催化剂的活性)。

在用氯化镁的情况下,至少在用活性较低氯化镁的情况下(其X—射线谱出现两种卤素的强度峰值,分别在 $2\theta$ 等于30.45°至31°之间,和33.5°至35°之间),仍然存在非活性氯化镁的谱中所出现的 $2\theta$ 为14.95°的反射。

现在已经找到了用于 $CH_2=CHR$ 烯烃(其中R为氢或含1—8个碳原子的烷基或芳基)聚合的这样一种催化组份,由它所制得的催化剂能生产出具有最佳形态特征(可流动性和堆积密度高)的球形颗粒状

烷基,  
烷

利申  
容。

甲酸  
1,3—

2, 2,  
-1, 3

4. 以  
—

3、三

烷基铝  
化合物

小电子

聚合物，而且该催化剂具有极高的催化活性和立体定向性。

本发明的催化组份为球形颗粒，平均直径在10至350  $\mu\text{m}$ 之间，其中包括负载于氯化镁上的至少含一个Ti—卤键的钛化合物，也可以负载一种电子给体化合物。其特征在于表面积为20至250  $\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙度大于0.2  $\text{cc}/\text{g}$ ，包括在0.2至0.5  $\text{cc}/\text{g}$ 之间，其X—射线谱 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 为：

a)  $2\theta$  为 $35^\circ$  和 $14.95^\circ$  (氯化镁的特征) 的反射，或

b)  $2\theta$  为 $35^\circ$  的反射被位于 $2\theta$  为 $33.5^\circ$  至 $35^\circ$  之间的卤素最大强度的反射所取代，并且，在 $2\theta$  为 $14.95^\circ$  角不出现反射。

参照标准ASTM D—3854，测量氯化镁的X—射线谱，采用铜对阴极和 $\text{K}\alpha$  射线，记录其谱图。

具有(a)特征的谱图是表面积小于70—80  $\text{m}^2/\text{g}$ 、孔隙度大于0.4  $\text{cc}/\text{g}$ 的催化组份所特有的。具有b)特征的谱图是由表面积大于60  $\text{m}^2/\text{g}$ 和孔隙度在0.25至0.4  $\text{cc}/\text{g}$ 之间的组份所产生的。

孔体分布是：50%以上的孔其半径大于100 $\text{\AA}$ 。在表面积小于10  $\text{m}^2/\text{g}$ 的组份中，70%以上的孔其半径大于100 $\text{\AA}$ 。

如前所述，本发明的催化组份所提供的催化剂适用于生产有价值的形态特征(高的堆积密度、好的流动性和抗力学性)的球形颗粒状烯烃(共)聚合物。聚合物颗粒的平均直径为50至5000  $\mu\text{m}$ 。

特别值得提出的是，由表面积小于100  $\text{m}^2/\text{g}$ 和孔隙度大于0.4  $\text{cc}/\text{g}$ 的组份所制得催化剂，适用于制备乙烯聚合物(HDPE和LLDPE)。该催化剂具有很高的活性，所得球形聚合物具有诱人的形态特征(极高的堆积密度，流动性和抗力学性)。

由表面积大于60—70  $\text{m}^2/\text{g}$ 和孔隙度小于0.4  $\text{cc}/\text{g}$ 的组份所获得

基，  
烷

利申  
容。

甲酸  
1, 3—

2, 2,  
-1, 3

4. 以

三、三

基铝  
化合物

小电子



的催化剂，优选用于制备结晶的丙烯均聚和共聚物，以及所谓的耐冲击共聚物—由1) 丙烯，和2) 乙烯—丙烯混合物进行顺序聚合而制得。

这些催化剂也很适合用于制备乙丙橡胶 (EP橡胶)，或乙烯—丙烯—二烯橡胶 (EPDM橡胶)，和含上述橡胶的聚丙烯组合物。

令人惊奇的是，用本发明的催化剂制得的上述类型的橡胶为球形颗粒，具有良好的流动性和堆积密度，因为到目前为止，由于无法克服反应器腐蚀和/或颗粒结块这类问题，尚不能制备呈可流动颗粒状的上述类型弹性聚合物。

特别是在制备聚丙烯聚合物时，使用由表面积约为60—70m<sup>2</sup>/g，孔隙度低于0.4cc/g和具有b) 类型X—射线谱的组分所获得的立体定向性催化剂，能够制得结晶的丙烯均聚物和丙烯—乙烯共聚物，该共聚物含较少量的乙烯，这些产物的特征是具有很高的孔隙度，这使得它们非常适用于制备含颜料和/或添加剂的母料。

还令人吃惊的是，虽然催化剂中的氯化镁呈现低活性氯化镁本身所呈现的X—射线谱的特征，但本发明催化剂具有高活性。

最后，令人吃惊而且完全出乎意料的是：催化剂中的氯化镁为结晶态，并且具有如b) 中所述的X—射线谱。

可以采用各种方法制备该催化组份，优选的方法在于以含有一定摩尔数醇的氯化镁/醇加合物作起始原料，该摩尔含量使加合物在室温下为固体，但在100—130°C的温度下熔化。

醇的摩尔数随醇的不同类型而变化。

适用的醇其通式为ROH，其中R是含1—12个碳原子的烷基、环烷基、或芳基。也可以使用所说醇的混合物。

烷基，  
1) 烷

利申  
1) 容。

二甲酸

1, 3—

2, 2,

-1, 3

4. 以

三、三

烷基铝

化合物

小电子

醇的实例是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，2-乙基已醇及它们的混合物。

当使用醇如乙醇、丙醇、和丁醇时，其摩尔含量为每摩尔 $MgCl_2$ 约3摩尔。将醇与氯化镁在与加合物不混溶的惰性烃液体中进行混合，温度升至加合物的熔化温度。强烈搅拌该混合物 [例如使用 ULTRA TURRAX T-45N 仪器，转速为2000—5000RPM (Jonke & Kunkel K.G. IKG Werkel)]。

将所得乳液在很短时间内冷却，这使加合物以所需粒径的球形颗粒进行固化。将颗粒干燥，加热，使温度由50°C升至130°C，进行部分脱醇。颗粒干燥

部分脱醇的加合物为球形颗粒，平均直径在50至350  $\mu m$ 之间，表面积在10至50  $m^2/g$ 之间，孔隙度在0.6至2cc/g之间 (用水银孔度计测定)。

脱醇的程度越高，孔隙度越高。孔体积分布是这样的：50%以上的孔其半径大于10,000Å。 孔度

脱醇过程一直进行到醇含量不超过2摩尔 (每摩尔 $MgCl_2$ )，优选为0.15至1.5摩尔，特别优选为0.3至1.5摩尔。

每当脱醇作用导致醇含量低于0.2摩尔 (每摩尔 $MgCl_2$ ) 时，催化活性便明显降低。

将部分脱醇后的加合物悬浮于冷的 $TiCl_4$ 中，其浓度为40—50g/l，然后将温度升至80°—135°，在该温度下保持0.5—2小时。通过过滤或沉淀，将过量 $TiCl_4$ 趁热分离出。

如果要求醇含量非常低 (通常少于0.5%重量)，则应将 $TiCl_4$ 处理步骤重复一次或多次。

烷基，  
1. 烷

1. 利申  
1. 容。

1. 甲酸  
1, 3—  
2, 2.  
-1, 3

4. 以  
—  
3, 三

烷基铝  
化合物

个电子

在制备含电子给体化合物的催化组份时，将电子给体加到 $\text{TiCl}_4$ 中，其用量相对于 $\text{MgCl}_2$ 的摩尔比为1:6至1:16。

经过 $\text{TiCl}_4$ 处理之后，用烃（如已烷或庚烷）洗涤所得的固体，然后干燥。

另一种方法是将在惰性烃中的熔融加合物乳液以湍流方式通过一个适当长度的管子。然后，收集在维持在低温条件下的惰性烃中。这种方法在美国专利4,399,054中有记载，该专利被引用在本发明的说明书中。在这种情况下，加合物的颗粒也经过部分脱醇，并与 $\text{TiCl}_4$ 进行反应。

改变一下上述的方法，是将钛化合物，特别是在室温下为固体的钛化合物，如 $\text{TiCl}_3$ ，溶解于熔化的加合物中，然后按上述方法脱醇，与可反应的、并能分离羟基的卤化剂（如 $\text{SiCl}_4$ ）进行反应。

在熔融的起始加合物中，除含钛化合物和也可以含其它过渡金属之外，还含有辅助载体如 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 。

适用于制备催化组份的钛化合物，除了 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_3$ 和类似的卤化物之外，还包括其它至少含一个Ti—卤键的化合物，如卤化醇化物，例如三氯苯氧基钛和三氯丁氧基钛。

最后，钛化合物可以与其它过渡金属化合物（如V、Zr和Hf的卤化物和卤化醇化物）混合起来使用。

如前所述，催化组份也可以含有电子给体化合物（内电子给体）。当催化剂组份用于烯烃如丙烯、1-丁烯和4-甲基-1-戊烯的定向聚合时，必须含有内电子给体。

电子给体化合物可以在包括醚、酯、胺、酮的化合物中选择。

优选的化合物是烷基酯，环烷基和芳基的多元羧酸，如邻苯二

烷基，  
的烷

专利申  
内容。

二甲酸  
-1,3-

, 2, 2,  
-1, 3

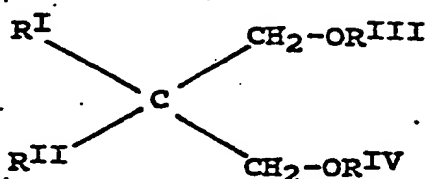
14. 以

铝、三

烷基铝  
化合物

外电子

甲酸和马来酸，通式为：



的醚，其中， $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 彼此相同或不同，为含1—18个碳原子的烷基，环烷基或芳基； $\text{R}^{\text{III}}$ 和 $\text{R}^{\text{IV}}$ 彼此相同或不同，为含1—4个碳原子的烷基。

在申请日为1989，5，31，申请序号为359，234的美国专利申请中叙述了这种类型的醚。在本发明中引用了该专利申请的内容。

代表所说化合物的实例是：邻苯二甲酸正丁基酯，邻苯二甲酸二异丁基酯，邻苯二甲酸二正辛基酯，2—甲基—2—异丙基—1，3—二甲氧基丙烷；2—甲基—2—异丁基—1，3—二甲氧基丙烷，2，2—二异丁基—1，3—二甲氧基丙烷，2—异丙基—2—异戊基—1，3—二甲氧基丙烷。

通常，内电子给体的用量是：其与镁的摩尔比为1：8—1：14。以Ti表示的钛化合物的百分含量为0.5至10%重量。

烷基铝化合物，特别是选自三烷基铝的化合物如三乙基铝、三异丁基铝和三正丁基铝，被用作助催化剂。

Al/Ti比大于1，通常在20—800之间。

在 $\alpha$ -烯烃如丙烯和1-丁烯的定向聚合中，除了使用烷基铝化合物以外，通常还使用电子给体化合物（外电子给体）。该化合物可以是与作为内电子给体的电子给体化合物相同或不同。

当内电子给体为多元羧酸酯时，特别是邻苯二甲酸酯时，外电子

给体最好选自通式为:  $R_1R_2Si(OR)_2$  的硅化合物, 其中  $R_1$  和  $R_2$  是含1—18个碳原子的烷基、环烷基或芳基,  $R$  是含1—4个碳原子的烷基。代表这些硅烷的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷, 二苯基二甲氧基硅烷, 甲基叔丁基二甲氧基硅烷。

符合以前所示的通式的1, 3—二醚类也很适用。

如果内电子给体是这些二醚类的一种, 则不需要使用外电子给体, 因为催化剂本身的立体定向性已足够高。

含内电子给体的催化剂可用于制备具有限制分子量分布的LLDPE。如前所述, 催化剂用于  $CH_2=CHR$  烯烃的聚合, 其中  $R$  为氢, 或含1—8个碳原子的烷基或芳基, 和所说烯烃与二烯烃或不含二烯烃的混合物的聚合。

根据已知方法, 在使用或不使用惰性烃稀释剂的条件下, 于液相中进行聚合, 或在气相条件下进行聚合。

也可以使用液—气混合方法进行聚合, 其中聚合反应在一个或多个阶段于液相中进行, 然后在后续的一个或多个阶段于气相中进行。

聚合温度通常为  $20^\circ$  至  $150^\circ$ , 最好为  $60^\circ$  至  $90^\circ$ 。反应在常压或更高的压力下进行。

实施例中所列数据和下列有关性能按下述方法测定。

性能

方法

—MIL流动指数

ASTM—D 1238

—MIE流动指数

ASTM—D 1238

—MIF流动指数

ASTM—D 1238

—溶解于二甲苯中

(参见实施例前的测定方法)

的分数	
—全同立构规整度指数 (I. I)	于25℃，不溶于二甲苯的聚合物的重量百分数。(基本上与不溶于沸腾正庚烷的聚合物的重量百分数一致)。
—表面积√	B. E. T. (所用装置为SORPTOMATIC 1800—C. Erba)
—孔隙度	除非另有说明，用B. E. T方法(参见上面)测定孔隙度。它是由作为孔本身的函数的孔分布曲线积分值计算得到的。
—孔隙度(水银)	在膨胀计中，将已知量的样品浸渍在已知量的水银中，用液压方法逐渐增加水银的压力。孔隙中注入的水银压力是孔直径的函数。用孔度计“孔隙度计2000系统列”(C. Erba)进行测量。总的孔隙度由水银体积的减少和所用的压力值计算得到。
—堆积密度	DIN—53194
—流动性	100g聚合物流过出口直径为1.25cm、壁与垂直方向成20°角倾斜的漏斗所需的时间。
—形态特征	ASTM—D 1921—63

溶解于二甲苯的聚合物的百分数测定方法：

在135°，搅拌下，将2g聚合物溶于250ml二甲苯中，20分钟后，冷却该溶液，同时继续搅拌，直至其达到25° 的温度。

30分钟后，用滤纸将沉淀物过滤；溶液在氮气流下蒸发，在真

空下，80℃将剩余物干燥，直至其达到恒定重量。

由此可以计算出室温下聚合物溶解于二甲苯中的百分数。

### 实施例

#### MgCl<sub>2</sub>/醇加合物的制备

按照美国专利4, 399, 054的实施例2所述方法制备球形颗粒状MgCl<sub>2</sub>/醇加合物，只是操作时所用的转速为3, 000RPM，而不是10, 000RPM。

在氮气流中，将加合物由30° 加热至180℃，使其部分脱醇。

#### 固体催化组份的制备

在氮气流下，于1升装有冷凝器和机械搅拌的反应瓶中加入625 ml TiCl<sub>4</sub>。在0℃，搅拌下加入25g部分脱醇的加合物。然后于1小时内将其加热至100℃，当温度达到40℃ 时加入邻苯二甲酸二异丁酯(DIBF)，摩尔比Mg/DIBF=8。

将温度在100℃维持2小时，然后将反应产物静置倾析，随后将热的液体虹吸掉。加入550ml TiCl<sub>4</sub>，于1小时内将其加热至120℃。最后使其静置沉淀，趁热将液体虹吸掉；在60℃，每次用200ml无水已烷洗涤剩留的固体6次，在室温下再洗涤3次。

然后将固体真空干燥。

TiCl<sub>4</sub>用量过大!

#### 丙烯的聚合

将4升的装有搅拌器和恒温系统的不锈钢聚合釜用氮气在70℃F脱气1小时，然后用丙烯脱气。在30℃、不搅拌但有微弱丙烯气流的条件下，加入由下列成分组成的催化体系：上述固体催化组份于80ml已烷中的悬浮液、0.76g三乙基铝和8.1mg二苯基二甲氧基硅烷(DPMS)。悬浮液是在实验前新配制的。

0.033 mmol

0.0067 mmol

将聚合釜封闭,通入1Nl的 $H_2$ 。在搅拌下注入1.2Kg的液体丙烯,然后在五分钟内,将温度升至70°C,并保持恒温2个小时。

实验完毕后,停止搅拌,除去所有未反应的丙烯。聚合釜冷却至室温后,即取出聚合物,然后,在70°C,氮气流下,将其在烘箱中干燥3小时,然后分析聚合物。

#### 乙烯与丁烯-1 (LLDPE) 的共聚

用丙烷代替丙烯,将上述聚合釜进行脱气。在室温、微弱丙烷气流的条件下,将25cc已烷,1.05g三异丁基铝和上述催化组份所构成的催化体系加入到聚合釜中。用 $H_2$ 使压力增加5.5atm,然后用乙烯使压力增加2atm,预聚合乙烯直至用掉15g乙烯(45°C)。

将丙烷和氢气排除,用 $H_2$ 吹洗后,使气相组成为37.0g乙烷,31.9g丁烯-1,和1.8atm的 $H_2$ (总压力为15atm)。

然后,在70°C,于2小时内,将重量比为9:1的乙烯-丁烯-1混合物加入。

最后,将聚合釜脱气,迅速冷却至室温。

在70°C,氮气中,将回收的共聚物于烘箱中干燥4小时

#### 乙烯的聚合

按上述用丙烯进行实验时的方法,用乙烯代替丙烯,冲洗2.5升装有搅拌器和恒温系统的不锈钢聚合釜。

在45°C, $H_2$ 气流下,加入900ml含0.5g/l三异丁基铝的无水已烷溶液,紧接着,加入100ml催化组份于无水已烷中的悬浮液。

迅速使温度升至70°C,充入 $H_2$ ,直至压力达到3atm,然后充乙烯直至压力达到10.5atm。不断补充消耗掉的乙烯,将上述条件保持3小时。聚合反应完毕,将聚合釜迅速放空,在室温下冷却。



过滤聚合物悬浮液，在60℃，氮气中，将固体残留物干燥8小时。

### 实施例1

将球形 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 加合物(由所述的一般方法制得)脱醇，直至 $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ 的摩尔比为1.7。

得到具有下列特征的产物：

- 孔隙度(水银)=0.904cc/g;
- 表面积=9.2 $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- 堆积密度=0.607g/cc。

由这种加合物，通过一般方法中所述的 $\text{TiCl}_4$ 处理，得到具有下列特征的球状固体催化剂组份；

- Ti=2.5%重量；
- DIBF=8.2%重量；
- 孔隙度=0.405cc/g;
- 表面积=249 $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- 堆积密度=0.554g/cc。

该组份的X—射线谱在 $2\theta$ 为14.95°角没有反射，而是被卤素的 $2\theta$ 为34.72°的最大强度所代替。

采用前面概要部分所述工艺方法，将该催化组份用于丙烯聚合。使用0.01g的催化组份，得到430g具有下列特征的聚合物：

- 在25℃溶于二甲苯中的分数=2.4%;
- MIL=2.5g/10' ;
- 堆积密度=0.48g/cc;
- 形态: 100%球形颗粒，其直径在1000至5000 $\mu\text{m}$ 之间；

-流动性: 10秒。

### 实施例2

将按实施例1所述方法制得的 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 球形加合物进行部分脱醇(还是按实施例1的方法), 制得 $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ 摩尔比为1.5、具有下列特征的加合物:

-孔隙度(水银)=0.946cc/g;

-表面积=9.1 $\text{m}^2/\text{g}$ ;

-堆积密度=0.564g/cc。

由这种加合物, 通过上述的 $\text{TiCl}_4$ 处理, 制得具有下列特征的球形催化组份:

-Ti=2.5%重量;

-DIBF=8.0%重量;

-孔隙度=0.389cc/g;

-表面积=221 $\text{m}^2/\text{g}$ ;

-堆积密度=0.555g/cc。

该组份的X-射线谱中 $2\theta$ 为 $14.95^\circ$ 角没有出现反射; 仅出现了卤素在 $2\theta$ 为 $2.5780^\circ$ 角有最大强度反射。

用实施例1的方法, 将该催化组份用于丙烯聚合。

使用0.015g催化组份, 制得378g具有下列特征的聚丙烯:

-在 $25^\circ\text{C}$ 溶于二甲苯的分数=2.6%;

-MIL=2.8g/10';

-堆积密度=0.395g/cc;

-形态=100%球形颗粒, 其直径在1000至5000 $\mu\text{m}$ 之间;

-流动性=12秒。

### 实施例3

将按照前面实施例所述方法制得的 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 球形加合物部分脱醇(按实施例1的方法),制得具有下列特征的 $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2=1$ 的加合物:

- 孔隙度(水银)=1.208cc/g;
- 表面积=11.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- 堆积密度=0.535g/cc。

由这种加合物,按以上实施例所述方法,通过与 $\text{TiCl}_4$ 反应,制得具有下列特征的球形催化组份:

- Ti=2.2%重量;
- DIBF=6.8%重量;
- 孔隙度=0.261cc/g;
- 表面积=66.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- 表观密度=0.440g/cc。

该催化组份的X-射线谱在 $2\theta$ 为 $14.95^\circ$ 出现反射,在 $2\theta=35^\circ$ 也有反射。

采用实施例1的条件,用0.023g催化组份进行丙烯聚合,制得412g具有下列特征的聚丙烯:

- 在室温下溶于二甲苯的分数=3.0%;
- MIL=3.2g/10';
- 堆积密度=0.35g/cc;
- 形态=100%球形颗粒,其直径在500至5000 $\mu\text{m}$ ;
- 流动性=12秒。

按照前面所述的关于乙烯与丁烯共聚合方法,使用0.0238g催化

组份，制得240g具有下列特征的共聚物：

- 共聚的丁烯=8.3%重量；
- 在室温下溶于二甲苯的分数=12.2%；
- MIE=12g/10'；
- MIF=12g/10'；
- MIF/MIE=30；
- 形态=100%球形颗粒，其直径在500至5000  $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例4

将按前面实施例所述方法制得的 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 球形加合物部分脱醇(按实施例1的方法)，制得具有下列特征的 $\text{EtOH}/\text{Mg}=0.4$ 的加合物：

- 孔隙度(水银)=1.604cc/g；
- 表面积=36.3 $\text{m}^2/\text{g}$ ；
- 表观密度=0.410g/cc。

用浓度为50g/l的 $\text{TiCl}_4$ 在135°下处理这种载体三次，每次处理一小时。除去过量的 $\text{TiCl}_4$ ，洗涤，干燥，制得具有下列特征的球形催化组份：

- Ti=2.6%重量；
- 孔隙度=0.427cc/g；
- 表面积为66.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

该组份的X—射线谱中2 $\theta$ 为14.95°有反射2 $\theta$ ，为35°也有反射。

按照前面部分所述的一般方法，将0.012g催化组份用于乙烯聚合，得到400g有如下特征的聚乙烯：

—MIE=0.144g/10'；

—MIF=0.144g/10'；

—MIF/MIE=1；

128205  
gpc/gT  
33000 gpc/gT 19

—MIF=8.87g/10' ;

—MIF/MIE=61.6

—形态=100%球形颗粒，其直径在1000至5000  $\mu\text{m}$

—流动性=12秒；

—表观密度=0.38g/cc。

#### 实施例5

将按上述实施例方法制得的 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 球形加合物部分脱醇(如实施例1的方法)，制得具有如下特征的 $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ 摩尔比为0.15的加合物：

—孔隙度(水银)=1.613cc/g；

—表面积=22.2 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

该组份的X—射线谱有 $2\theta$ 为 $14.95^\circ$ 的反射， $2\theta$ 为 $35^\circ$ 也有反射。

按实施例4所述方法，将0.03g该组份用于乙烯聚合，制得380g具有如下特征的聚乙烯：

—MIE=0.205g/10'；

—MIF=16.42g/10'；

—MIF/MIE=80.1；

—流动性=12秒；

—堆积密度=0.40g/cc。

$$0.03 \times \frac{12000 \text{ g PE/g cat}}{38000} = 0.0095 \text{ g PE/g cat}$$

#### 实施例6

按实施例3的方法制备 $\text{MgCl}_2 \cdot 1\text{EtOH}$ 加合物，但是，在用于制备起始 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 的醇中含有2%重量的水。

脱醇后，加合物含3%重量的水。按实施例1所述方法用 $\text{TiCl}_4$ 和DIBF处理所说加合物，得到具有如下重量组成的球形催化组份：

- Ti=2.35%;
- DIBF=6.9%。

按实施例1所述方法,将0.025g该组份用于丙烯聚合,制得410g  
具有下列特征的球形颗粒状聚合物:

- 在25°C溶于二甲苯的分数=3.1%
- MIL=3.0g/10';
- 表观密度=0.35g/cc;
- 形态=100%球形颗粒,其直径在100至5000  $\mu\text{m}$ 之间
- 流动性=13秒。